

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 722 115

(21) N° d'enregistrement national :

94 08470

(51) Int Cl⁸ : B 01 D 71/02, 69/10, 61/18

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 08.07.94.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 12.01.96 Bulletin 96/02.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS ETABLISSEMENT
PUBLIC A CARACT SCIENT ET TECH — FR.

(72) Inventeur(s) : LARBOT ANDRE, BERGEZ PIERRE
MAX MARIE, BLANC PHILIPPE, CHARPIN JEAN,
COT LOUIS et HOURS THIERRY.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : NONY.

(54) ELEMENT FILTRANT A MEMBRANE EN OXYDE D'HAFNIUM, SA PREPARATION ET SON UTILISATION.

(57) Elément filtrant composite comprenant un support po-
reux, et au moins une couche mince en céramique poreuse
adhérant à une face dudit support.

La couche mince poreuse a des diamètres de pores per-
mettant l'ultrafiltration ou la nanofiltration.

Lesdites couches minces sont réalisées en oxyde d'haf-
nium.

FR 2 722 115 - A1



L'invention a pour objet un élément filtrant composite en céramique, utilisable dans les techniques d'ultrafiltration ou de nanofiltration, et sa préparation.

On sait que les techniques de filtration sont couramment utilisées pour séparer les espèces chimiques ou encore pour stériliser certaines préparations biologiques. Les éléments
5 filtrants sont généralement des membranes microporeuses organiques qui présentent divers inconvénients.

On a déjà proposé de remplacer les membranes en matériau organique par des éléments filtrants en céramique poreuse qui présentent de meilleures propriétés de résistance mécanique, chimique et thermique.

10 Les membranes filtrantes minérales composites en céramique comprenant au moins une couche mince poreuse formée sur une face d'un support poreux à porosité ouverte ayant des diamètres de pores plus élevés que ceux de la couche mince.

Les éléments filtrants en céramique sont préparés par revêtement d'une face du support poreux selon les techniques classiques, par exemple la technique dite "slip-casting",
15 avec une suspension des particules minérales constituant les précurseurs de la couche mince poreuse. La suspension est une suspension épaissie à l'aide d'un agent de viscosité organique (ou liant). Après imprégnation suffisante du support poreux, le support revêtu de la suspension de la particule est soumis à un traitement thermique permettant l'élimination du milieu liquide de suspension puis le frittage des particules déposées pour constituer une couche mince
20 poreuse adhérent au support. On peut en répétant ces opérations déposer plusieurs couches minces superposées pouvant avoir des diamètres de pores différents, notamment de plus en plus petits.

On a déjà décrit la réalisation, selon les méthodes qui viennent d'être rappelées, de couches minces poreuses en zircone, en dioxyde de titane ou en alumine.

25 On a maintenant découvert qu'il est possible d'obtenir des éléments filtrants avec des couches minces poreuses réalisées en oxyde d'hafnium, qui sont capables notamment de supporter des températures élevées, supérieures à 1000°C, ce qui permet par exemple de réaliser des filtrations de métaux en fusion.

Le point isoélectrique (PIE) de l'oxyde d'hafnium est différent de celui des autres oxydes métalliques utilisés dans la réalisation de membranes filtrantes (l'expression
30 "membrane filtrante" désigne ici la couche mince poreuse). Ce point isoélectrique est de 4,3 alors qu'il est de 6,7 pour la zircone, 6,3 pour l'oxyde de titane, entre 8 et 9 pour l'alumine-gamma, et de 6,5 pour l'alumine-alpha. Cela permet notamment de mettre à profit, en particulier dans le domaine de pH 4,3-6,3, des interactions entre la membrane et le fluide à
35 filtrer, qui n'étaient pas possibles avec les membranes connues : on sait qu'au-dessus du PIE, la membrane est chargée négativement, et qu'en-dessous du PIE elle est chargée positivement.

Les éléments filtrants de l'invention sont utilisables comme membranes d'ultrafiltration ou de nanofiltration. On rappelle que les membranes d'ultrafiltration ont des diamètres de pores pouvant aller de 2 à 100 nm et que les membranes de nanofiltration ont des

40

diamètres de pores pouvant aller de 0,5 à 2 nm.

L'invention a donc pour objet un élément filtrant composite comprenant un support poreux, au moins une couche mince en céramique poreuse d'un premier type adhérent à une face dudit support poreux, le diamètre des pores de ladite couche mince du premier type ayant des dimensions de plus de 2 nm jusqu'à 100 nm, par exemple de 30 à 85 nm, et éventuellement au moins une couche mince en céramique poreuse d'un deuxième type adhérent à une face d'une couche mince poreuse du premier type, les diamètres des pores de ladite couche mince du deuxième type ayant des dimensions de 0,5 à moins de 2 nm, étant entendu que la couche mince ou les couches minces du premier type sont disposées entre le support et la couche mince ou les couches minces du deuxième type, caractérisé par le fait que lesdites couches minces sont réalisées en oxyde d'hafnium.

Les éléments filtrants munis d'une ou plusieurs couches minces poreuses du premier type sont utilisables comme membranes d'ultrafiltration.

Les éléments filtrants comprenant au moins une couche mince poreuse du premier type et au moins une couche mince poreuse du second type sont utilisables comme membranes de nanofiltration.

Le support poreux sur lequel sont fixées les couches minces poreuses est un support à porosité ouverte dont les dimensions de pores sont plus grandes que celles des couches minces poreuses déposées. On peut utiliser notamment des supports macroporeux en céramique (alumine, aluminosilicates, etc.) sur lesquels on a déposé de façon connue une couche de microfiltration (notamment en Al_2O_3 , ZrO_2 ou TiO_2), dont les dimensions de pores sont par exemple de 0,15-0,25 μm . Le support ne joue aucun rôle dans la filtration. Il sert seulement à conférer à l'élément filtrant une résistance mécanique suffisante.

Les couches minces poreuses du premier type ont par exemple une épaisseur de 0,2 à 2 μm .

Les couches minces poreuses du deuxième type ont par exemple une épaisseur de 0,02 à 0,1 μm .

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un élément filtrant tel que défini ci-dessus.

Ce procédé est caractérisé par le fait :

- a) que l'on prépare une suspension de particules d'oxyde d'hafnium sous forme de cristallites ayant des dimensions de 10 à 200 nm environ par traitement hydrothermal d'un sel d'hafnium tétravalent,
- b) que l'on ajuste la concentration de la suspension obtenue à une teneur en HfO_2 de 20 à 120 g par litre, que l'on ajoute un agent liant organique et que l'on homogénéise la suspension obtenue,
- c) que l'on applique selon les méthodes connues une couche de ladite suspension sur ledit support poreux,
- d) que l'on effectue un traitement thermique pour assurer un frittage des particules

de HfO_2 , de façon à obtenir un élément filtrant muni d'au moins une couche mince du premier type,

e) que, si désiré on répète les opérations définies en c) et d) ci-dessus pour obtenir un élément filtrant muni de plusieurs couches minces du premier type superposées,

5 et, si désiré :

f) que l'on prépare, selon des méthodes connues en soi, un sol d'oxyde d'hafnium hydraté que l'on soumet à une peptisation par traitement acide jusqu'à obtention d'un sol transparent,

g) que l'on ajuste la teneur en HfO_2 du sol obtenu à raison de 50 - 150 g par litre,

10 que l'on ajoute un liant organique, et que l'on homogénéise le mélange obtenu,

h) que l'on applique selon les méthodes connues une couche dudit mélange sur la couche mince du premier type de l'élément filtrant obtenu en d) ou en e) ci-dessus,

i) que l'on effectue un traitement thermique pour assurer un frittage des particules de HfO_2 dudit sol, de façon à obtenir un élément filtrant muni d'une couche mince du deuxième type,

15 j) et que, si désiré, on répète les opérations définies en h) et i) sur l'élément filtrant obtenu en i) pour obtenir un élément filtrant muni de plusieurs couches minces du deuxième type superposées.

Pour préparer un élément filtrant muni d'au moins une couche mince poreuse du premier type, on utilise donc une suspension de dioxyde d'hafnium obtenue par hydrolyse d'un sel d'hafnium tétravalent hydrolysable en oxyde d'hafnium. Une telle réaction d'hydrolyse est effectuée par traitement hydrothermal, c'est-à-dire par l'action de l'eau en enceinte fermée, à une température suffisante qui peut être déterminée par de simples expériences de routine.

25 Le sel d'hafnium est par exemple l'oxychlorure d'hafnium ou l'oxynitrate d'hafnium.

La concentration de la solution de sels d'hafnium de départ est par exemple de 0,3 à 1,2 mole/litre. On peut également partir du tétrachlorure de zirconium, dont on sait qu'il s'hydrolyse intermédiairement en oxychlorure.

30 On opère par exemple à une température de 150 à 300°C, et en particulier de 160 à 250°C, sous une pression de 5 à 100 bars, en particulier de 5 à 30 bars.

On a découvert que ce traitement hydrothermal permet d'obtenir un précipité sous la forme de particules bien cristallisées ayant des dimensions de 10 à 200 nm, à condition de ne pas prolonger excessivement le temps de réaction, car les particules ont tendance à s'agréger avec le temps. Ce temps de réaction, qui peut être déterminé dans chaque cas (selon la pression et la température utilisées) par de simples expériences de routine, est généralement de l'ordre

35 de 50 minutes à 4 heures.
Les particules obtenues ont de préférence une surface spécifique supérieure à 40 m²/g.

On ajuste ensuite, le cas échéant, la concentration de la suspension obtenue, par

40

addition d'eau, de façon à avoir une teneur en HfO_2 de 20 à 120 g/l.

On peut ajouter ensuite, de façon connue, différents additifs, et notamment un liant organique qui donne de la cohésion à la couche mince de suspension qui sera déposée sur le support. Le liant organique est par exemple de l'alcool polyvinylique, des dérivés de cellulose
5 tels que l'hydroxyéthylcellulose. On ajoute les agents liants dans une proportion pouvant aller par exemple de 5 à 10 % en masse.

On peut également ajouter à la suspension, de façon connue, divers agents tels que des plastifiants (notamment glycols) qui améliorent la flexibilité de la couche déposée ; des agents tensioactifs, des agents mouillants, des agents anti-statiques, etc., voir par exemple T.
10 A. Smith, "Organic binders and other additives for glazes and engobes", Br. Ceram. Trans. J. 61(9), 523-549 (1962).

La suspension obtenue est ensuite déposée sur une face du support par exemple par la technique de "slip-casting", qui consiste à revêtir le support poreux avec la suspension de particules, cette suspension étant capable de s'écouler lorsque la surface imprégnée est
15 verticale ou inclinée en laissant subsister une couche mince de ladite suspension adhérent au support.

On opère ensuite de façon classique en soumettant le support ainsi revêtu de la couche mince de ladite suspension à un traitement thermique conduisant à une évaporation de la suspension et à une décomposition des constituants organiques éventuellement présents,
20 puis à un frittage des particules pour former une couche mince poreuse adhérent sur le support. Ce traitement thermique est effectué à une température de l'ordre de 450-1000°C.

Dans cette gamme de températures, on peut choisir une température au moins égale à celle à laquelle l'élément de filtration sera susceptible d'être utilisé.

Pour obtenir un élément filtrant utilisable en nanofiltration, il convient de déposer de
25 façon analogue, sur un élément filtrant comprenant au moins une couche mince du premier type, au moins une couche mince poreuse de deuxième type.

Pour cela, on prépare une solution colloïdale (ou sol) transparente d'oxyde d'hafnium, par exemple par hydrolyse d'un alcoxyde d'hafnium. L'alcoxyde d'hafnium de formule $\text{Hf}(\text{OR})_4$, dans laquelle R représente un groupement alkyle, est hydrolysé puis peptisé
30 à l'aide d'une solution aqueuse d'un acide, tel que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, etc.

Dans la formule $\text{Hf}(\text{OR})_4$, R représente notamment un groupement éthyle, isopropyle, butyle, éthyle-hexyle, etc. La réaction d'hydrolyse est effectuée, de façon connue en soi, à une température inférieure à 100°C, et en particulier à température ambiante.

On peut opérer de la façon suivante. On mélange l'alcoxyde d'hafnium et de l'eau.
35 On agite vigoureusement et on observe la formation d'un précipité d'oxyde d'hafnium hydraté. Pour peptiser ce précipité, on ajoute ensuite un acide tel que l'acide nitrique, jusqu'à une concentration pouvant aller de 1 à 2 M. On agite pendant un temps suffisant pour que le précipité s'éclaircisse et que l'on obtienne un sol transparent. L'obtention d'un sol transparent est généralement observée au bout d'un temps pouvant varier de 1 à 5 heures. Les particules

40

colloïdales ont des dimensions inférieures à 20 nm, généralement 10 nm environ.

Après mélange du sol obtenu avec un liant organique, par exemple alcool polyvinylique ou hydroxyéthylcellulose, on applique comme précédemment le sol visqueux obtenu sur la face interne d'un support poreux revêtu d'une couche mince du premier type, par exemple selon la technique de slip-casting. Après imprégnation suffisante, on vide le tube, le

5 laisse sécher avec la face imprégnée tenue verticalement, puis on effectue un traitement thermique pour obtenir un séchage puis un frittage, comme précédemment.

La température de frittage peut être de l'ordre de 350 à 500°C, ou d'avantage.

Pour préparer un sol transparent d'oxyde d'hafnium, précurseur de la couche mince

10 poreuse du deuxième type, on peut également traiter une solution aqueuse d'un sel d'hafnium tétravalent (par exemple oxychlorure, oxynitrate ou tétrachlorure) avec une base telle que l'ammoniaque ou l'hydroxyde de sodium, pour obtenir un précipité d'oxyde d'hafnium hydraté que l'on peptise avec un acide, comme mentionné ci-dessus, jusqu'à transformation de la suspension du précipité en un sol transparent.

15 Le procédé décrit ci-dessus permet d'obtenir des membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration ayant d'excellentes propriétés de résistance mécanique et de résistance chimique. Ces éléments de filtration peuvent supporter des pH extrêmes, acides ou basiques.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un élément filtrant tel que défini ci-dessus dans les techniques d'ultrafiltration (élément filtrant muni de membrane(s) du

20 premier type) ou de nanofiltration (élément filtrant revêtu d'au moins une membrane du premier type et d'au moins une membrane du deuxième type).

Ces techniques de filtration sont mises en oeuvre de façon connue en soi. Par exemple, dans le cas d'un tube support dont la face interne est revêtue d'au moins une couche mince filtrante telle que définie ci-dessus, on peut opérer selon les techniques de filtration

25 tangentielle.

EXEMPLE 1

On prépare une solution aqueuse 0,6 M d'oxychlorure d'hafnium. La solution est

30 placée dans une ampoule de verre Pyrex, avec un taux de remplissage de 70 %. L'ampoule est scellée et placée dans un autoclave. L'autoclave est partiellement rempli d'eau, de façon à conserver un volume d'air représentant 30 % de son volume interne, pour assurer une contre-pression.

L'autoclave est fermé et mis dans un bain d'huile et chauffé jusqu'à une température

35 interne de 180°C, ce qui induit une pression interne de 9 bars (9.10⁵ Pa).

Au bout de 75 minutes, on refroidit l'autoclave et on en retire l'ampoule. On observe qu'elle contient une phase solide blanche d'oxyde d'hafnium qui a décanté et une phase liquide translucide.

On homogénéise ces deux phases par agitation. On mélange 4,5 g de la suspension

40

obtenue avec 4,5 g d'eau déminéralisée. On agite cette suspension et ajoute 27 g d'une solution aqueuse à 12 % d'alcool polyvinylique de marque Rhodoviol 25/140.

Par agitation lente on obtient un sol visqueux et opaque.

- 5 Ce sol est utilisé pour imprégner la face interne d'un support tubulaire poreux, dont les deux extrémités sont ouvertes, réalisé en alumine-alpha, commercialisé par SCT, Tarbes (France). Il s'agit d'un support à structure multicouche, dont la couche interne présente des pores ouverts ayant un diamètre de 200 nm environ. On utilise la technique de slip-casting qui consiste à remplir le support poreux, obturé à l'une de ses extrémités, avec un excès de la suspension de particules d'oxyde d'hafnium, cette suspension étant capable de s'écouler, 10 lorsque la surface imprégnée est disposée verticalement, en laissant subsister une couche mince de ladite suspension adhérent au support.

- En pratique, on obture l'une des extrémités du tube, on remplit le tube avec le sol d'oxyde, et après 20 minutes on vide le tube. Sur les parois internes de ce dernier reste un film mince de sol. On laisse sécher pendant 12 heures à température ambiante, puis on effectue le 15 frittage en introduisant le tube dans un four chauffé à 570°C et en le maintenant à cette température pendant 1 heure. On sort l'échantillon du four à la température de 570°C, on le laisse refroidir, puis on répète une nouvelle fois les opérations d'imprégnation avec le sol, séchage et frittage. On obtient une couche mince filtrante adhérent à la surface interne du support et présentant les caractéristiques suivantes :

- 20 - épaisseur : 0,7 µm environ,
- diamètre de pores : 55 nm environ,
- perméabilité à l'eau à 25°C : 200 l/heure par m² et par bar.

EXEMPLE 2

25

Etape a) :

On utilise la même solution d'oxychlorure d'hafnium qu'à l'exemple 1. La durée de la réaction d'hydrolyse de l'oxychlorure est cette fois de 2 heures à la température de 180°C.

- 30 La suspension d'oxyde obtenue est homogénéisée comme à l'exemple 1, et 3,6 g de cette suspension homogénéisée sont mélangées à 5,4 g d'eau déminéralisée. On agite la suspension puis ajoute 27 g d'une solution aqueuse à 12 % d'alcool polyvinylique. On agite lentement le sol qui est très visqueux. On imprègne la face interne d'un tube support avec le sol, pendant 10 minutes, puis on vide le tube. Le séchage et le frittage sont effectués comme à l'exemple 1 et on répète une nouvelle fois les opérations de séchage et de frittage.

- 35 Le tube support est analogue à celui utilisé à l'exemple 1.

On obtient une couche mince poreuse adhérent sur la face interne du tube support et ayant des diamètres de pores de 50 nm environ.

40

Etape b) :

Par ailleurs, on procède à une hydrolyse de la solution d'oxychlorure de hafnium utilisée précédemment, la durée de l'hydrolyse étant cette fois de 70 minutes. Après homogénéisation de la solution obtenue, on mélange 3,6 g de la suspension homogénéisée avec 5,4 g d'eau déminéralisée puis on ajoute 27 g de solution aqueuse à 12 % d'alcool polyvinylique. Le sol devient visqueux et on l'agite lentement. Avec la suspension visqueuse obtenue, on procède à l'imprégnation du tube revêtu de la couche mince poreuse obtenue à l'étape a). Après 10 minutes on vide le tube, le laisse sécher pendant 12 heures et le soumet à un frittage comme précédemment.

On obtient une couche poreuse ayant une épaisseur de 0,8 μm environ adhérent sur la couche mince poreuse obtenue à l'issue de l'étape a). Le diamètre des pores de cette seconde couche poreuse est de 30 nm environ.

La perméabilité à l'eau de la membrane composite ainsi obtenue est de 100 l/heure par m^2 et par bar.

EXEMPLE 3

On ajoute 6 g de butoxyde d'hafnium (origine : Tioxide Specialities Ltd) à 12 g d'eau. On agite vigoureusement pendant 15 minutes puis ajoute 6 g d'une solution 5M d'acide nitrique. On agite pendant 3 heures. On obtient un sol transparent.

A 16 g de ce sol, on ajoute 4 g d'une solution de liant organique ("Hydroxyethylcellulose middle viscosity 1", commercialisé par Fluka, à 3 % en masse dans l'eau). Avec le sol, on imprègne la surface interne d'un tube support obtenu comme décrit à l'exemple 1. On laisse sécher le tube en position verticale pendant 12 heures à température ambiante. On chauffe ensuite le tube à une vitesse de 60°C par heure jusqu'à 300°C, puis à une vitesse de 30°C par heure jusqu'à 350°C. On observe un palier à cette température pendant une heure puis on laisse refroidir. On obtient une couche mince filtrante d'épaisseur voisine de 0,05 μm adhérent à la surface interne du tube support.

Les diamètres de pores de cette couche mince sont inférieurs à 2 nm.

La perméabilité à l'eau de la membrane composite obtenue est de 17 l/heure par m^2 sous une pression de 10 bars à 25°C.

A l'aide de cette membrane composite obtenue, on a effectué des essais de filtration de divers composés en solution ou suspension aqueuse dans les conditions suivantes :

- suspension de Yellow Acid (masse moléculaire : 758 g) à la concentration

de 0,1 g/l,

- Acid Orange (masse moléculaire : 498 g) à la concentration de 0,1 g par litre,

- solution de saccharose (masse moléculaire : 342 g) à la concentration de 0,1 M.

Les taux de rétention pour ces trois produits sont respectivement de 99 %, de 97 % et de 40 %.

Si on complète l'opération de frittage à 350°C par un frittage jusqu'à une température finale de 600°C, la perméabilité à l'eau augmente jusqu'à 24 litre/heure par m² sous une pression de 10 bars.

5

10

15

20

25

30

35

40

REVENDEICATIONS

1. Elément filtrant composite en céramique comprenant un support poreux, au moins une couche mince poreuse d'un premier type adhérent à une face dudit support poreux, le
5 diamètre des pores de ladite couche mince du premier type ayant des dimensions de plus de 2 jusqu'à 100 nm, et éventuellement au moins une couche mince poreuse d'un deuxième type adhérent à une face d'une couche mince poreuse du premier type, les diamètres des pores de ladite couche mince du deuxième type ayant des dimensions de 0,5 à moins de 2 nm, étant
10 entendu que la couche mince ou les couches minces du premier type sont disposées entre le support et la couche mince ou les couches minces du deuxième type, caractérisé par le fait que lesdites couches minces sont réalisées en oxyde d'hafnium.

2. Elément filtrant selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite couche mince du premier type a une épaisseur de 0,2 à 2 μm .

3. Elément filtrant selon l'une quelconque des revendications précédentes,
15 caractérisé par le fait que ladite couche mince du deuxième type a une épaisseur de 0,02 à 0,1 μm .

4. Procédé de préparation d'un élément filtrant tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait :

a) que l'on prépare une suspension de particules d'oxyde d'hafnium sous forme de
20 cristallites ayant des dimensions de 10 à 200 nm environ par traitement hydrothermal d'un sel d'hafnium tétravalent hydrolysable en oxyde d'hafnium,

b) que, le cas échéant, on ajuste la concentration de la suspension obtenue à une teneur en HfO_2 de 20 à 120 g par litre, que l'on ajoute un agent liant organique et que l'on homogénéise la suspension obtenue,

25 c) que l'on applique selon les méthodes connues une couche de ladite suspension sur ledit support poreux,

d) que l'on effectue un traitement thermique pour assurer un frittage des particules de HfO_2 , de façon à obtenir un élément filtrant muni d'au moins une couche mince du premier type,

30 e) que, si désiré on répète les opérations définies en c) et d) ci-dessus pour obtenir un élément filtrant muni de plusieurs couches minces du premier type superposées, et, si désiré :

f) que l'on prépare, selon des méthodes connues en soi, un sol d'oxyde d'hafnium hydraté que l'on soumet à une peptisation par traitement acide jusqu'à obtention d'un sol
35 transparent,

g) que l'on ajuste la teneur en HfO_2 du sol obtenu à raison de 50 à 150 g par litre, que l'on ajoute un liant organique, et que l'on homogénéise le mélange obtenu,

h) que l'on applique selon les méthodes connues une couche dudit mélange sur la couche mince du premier type de l'élément filtrant obtenu en d) ou en e) ci-dessus,

40

i) que l'on effectue un traitement thermique pour assurer un frittage des particules de HfO_2 dudit sol, de façon à obtenir un élément filtrant muni d'une couche mince du deuxième type,

5 j) et que, si désiré, on répète les opérations définies en h) et i) sur l'élément filtrant obtenu en i) pour obtenir un élément filtrant muni de plusieurs couches minces du deuxième type superposées.

5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que l'on effectue le traitement hydrothermal à une température de 150-300°C, sous une pression de 5 à 100 bars pendant un temps suffisant pour obtenir ladite suspension de particules de HfO_2 .

10 6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que ladite température est dans la gamme de 160 à 250°C et que ladite pression est dans la gamme de 5 à 30 bars.

7. Utilisation d'un élément filtrant tel que défini dans l'une quelconque des revendication 1 à 3, dans les techniques d'ultrafiltration, avec les éléments munis de couche(s)
15 mince(s) du premier type, ou dans les techniques de nanofiltration avec les éléments munis de couche(s) mince(s) du deuxième type.

20

25

30

35

40

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2722115

N° d'enregistrement
national

FA 502327
FR 9408470

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	DATABASE WPI Week 9039, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-293209 & JP-A-2 043 928 (NGK INSULATORS) 14 Février 1990 * abrégé *	1-3
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 184 (C-0709) 13 Avril 1990 & JP-A-02 031 822 (NKG INSULATORS) 1 Février 1990 * abrégé *	1-3
A	EP-A-0 332 789 (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES) * revendications *	1-7
A	EP-A-0 451 755 (ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA) * revendications *	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. C.L.S.)
		B01D C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
27 Mars 1995		Cordero Alvarez, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 150 01.82 (F04C13)

19 FRENCH REPUBLIC

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRETE INDUSTRIELLE

PARIS

11 Publication no. :
(to be used only in the case
of duplication orders)

2 722 115

21 National registration no.

94 08470

51 Int cl6: B 01 D 71/02, 69/10, 61/18

12

PATENT REQUEST

A1

22 Registration date: 08.07.94

71 **Petitioner(s):** *CENTRE NATIONAL DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS
ETABLISS PUBLIC A CARACT SCIENT ET
TECH— FR.*

30 Priority:

71 **Inventor(s):** LARBOT, ANDRE,
BERGEZ, PHILIPPE, MAX, MARIE,
BLANC, PHILIPPE, CHARPIN, JEAN,
COT, LOUIS and HOURS, THIERRY

43 Date on which the request was put at
the general public's disposal: 12.01. 96 Bulletin 96/02

56 List of documents cited in the preliminary
research report: *see end of the present pamphlet*

60 References to other related national documents:

73 **Holder(s):**

74 **Representative:** NONY

54 **FILTER ELEMENT WITH A HAFNIUM OXIDE MEMBRANE, PREPARATION AND USE.**

57 Composite filter element including a porous support, and at least one
thin ceramic porous layer which adheres to a surface of the said support.
The thin porous layer has pore diameters which allow ultrafiltration
or nanofiltration.
The said thin layers are made of hafnium oxide.

FR 2 722 115- A1

(bar code)

The aim of the invention is a composite ceramic filter element which may be utilized in ultrafiltration or nanofiltration techniques and its preparation.

It is known that filtration techniques are commonly used to separate chemical species as well as to sterilize certain biological preparations. The filter elements are generally organic microporous membranes which have several drawbacks.

We have already suggested the replacement of membranes composed of organic material with porous ceramic filter elements which have better mechanical, chemical, and thermal properties.

The composite mineral ceramic filtering includes at least one thin porous layer formed on one side of a porous support of open porosity having a higher pore diameter than that of the thin layer.

The ceramic filter elements are prepared by coating a side of the porous support according to traditional techniques- for example, the technique known as "slip casting"- through a suspension of mineral particles constituting the initial phase of the thin porous layer. The suspension is thickened by an agent of organic (or binder) viscosity. After sufficient impregnation of the porous support, the support coated by the particle suspension and undergoes a thermal treatment which allows the elimination of the suspended liquid medium, then the sintering of the deposited particles, in order to constitute a thin porous layer which adheres to the support. By repeating these operations, several superposed thin layers, which can have noticeably smaller and smaller pore diameters, can be deposited.

The forming, according to the abovementioned methods, of thin porous zircon, titanium dioxide, or alumina layers, has already been described.

We have now discovered that we may obtain filter elements with thin, porous layers made of hafnium oxide, which are particularly capable of withstanding high temperatures greater than 1000°C, which allows us for example to carry out the filtration of metals through fusion.

The isoelectric point (IEP) of hafnium oxide is different from that of other metallic oxides used in the formation of filtering membranes (the expression "filtering membranes" refers to the thin porous layer). This isoelectric point is 4.3, whereas it is 6.7 for zircon, 6.3 for titanium oxide, between 8 and 9 for gamma alumina and 6.5 for alpha alumina. This allows us, in particular, in the pH field of 4.3-6.3, to take advantage of the interactions between the membrane and the fluid to be filtered, which was not possible with the commonly known membranes: we are aware that above the IEP, the membrane is negatively charged, and below the IEP, it is positively charged.

The filter elements of the invention may be used as ultrafiltration or nanofiltration membranes. We repeat that the ultrafiltration membranes have pore diameters which may range from 2 to 100 nm and that the nanofiltration membranes have pore diameters which may range from 0.5 to 2 nm.

The invention aims, therefore, to create a composite filter element which includes a porous support, with at least one thin porous ceramic layer of a first type which adheres to a side of the aforementioned porous support. The pore diameter of the aforementioned thin layer of the first type has dimensions ranging from greater than 2 to 100 nm- for example, from 30 to 85 nm - and possibly at least one thin porous ceramic layer of a

second type which adheres to a side of a thin porous layer of the first type. The pore diameter of the aforementioned thin layer of the second type has dimensions ranging from 0.5 to less than 2 nm, given that the thin layer or layers of the first type are spread out between the support and the thin layer or layers of the second type, characterized by the fact that these thin layers are made of hafnium oxide.

The filter elements equipped with one or several thin layers of the first type may be used as ultrafiltration membranes. The filter elements including at least one thin porous layer of the first type and at least one thin porous layer of the second type may be used as nanofiltration membranes.

The porous support on which the thin porous layers are set is an open porosity support, the pore dimensions of which are larger than those of the deposited thin porous layers. In particular, macroporous ceramic (alumina, aluminosilicates, etc.) supports can be used on which a microfiltration layer has been deposited in a traditional manner (especially Al_2O_3 , ZrO_2 or TiO_2), the pore dimensions of which are for example 0.15-0.25 μm . The support does not play any role in the filtration; it only serves to give the filter element a sufficient mechanical resistance.

The thin porous layers of the first type have for example a thickness of 0.2 to 2 μm .

The thin porous layers of the second type have for example a thickness of 0.02 to 0.1 μm .

Another aim of the invention is a preparation process of a filter element as defined above.

This process is characterized by the fact that:

- a) a suspension of hafnium oxide is prepared in the form of crystallites having dimensions ranging from approximately 10 to 200 nm through the hydrothermal treatment of a tetravalent hafnium salt,
- b) the concentration of the obtained suspension is adjusted to a HfO_2 content of 20 to 120g per liter and an organic binder agent is added and the obtained suspension is homogenized,
- c) according to traditional methods, a layer of the aforementioned suspension is applied to the aforementioned porous support,
- d) a thermal treatment is carried out to ensure a sintering of the HfO_2 particles, in such a way that a filter element equipped with at least one thin layer of the first type is obtained,
- e) and if so desired, the operations defined in c) and d) above may be repeated so as to obtain a filter element equipped with several superposed thin layers of the first type and, if so desired,
- f) a hydrated hafnium oxide sol may be prepared, according to traditional methods, which is subjected to peptization through acid treatment until a transparent sol is obtained,
- g) the HfO_2 content of the obtained sol may be adjusted at the rate of 50-150g per liter and an organic binder may be added, and the obtained mixture may be homogenized,

- h) according to traditional methods, a layer of the aforementioned mixture may be applied onto the thin layer of the first type of the filter element obtained in d) or e) above,
- i) a thermal treatment may be carried out to ensure a sintering of HfO_2 particles of the aforementioned sol, in such a way that a filter element equipped with a thin layer of the second type may be obtained,
- j) if so desired, the operations defined in h) and i) may be repeated on the filter elements obtained in i) in order to obtain a filter element equipped with several superposed thin layers of the second type.

To prepare a filter element equipped with at least one thin porous layer of the first type, a suspension of hafnium dioxide obtained through the hydrolysis of a tetravalent hafnium salt which can be hydrolyzed into hafnium oxide must therefore be used. Such a hydrolysis reaction is carried out through hydrothermal treatment, which means by the action of water in a sealed enclosure, at a sufficient temperature which can be determined through simple routine experiments.

The hafnium salt is for example hafnium oxychloride or hafnium oxynitrate.

The concentration of the source hafnium salt solution ranges for example from 0.3 to 1.2 mole/liters. It is equally possible to begin with zirconium tetrachloride, which is known to hydrolyze in an intermediary stage into oxychloride.

The working temperature may range for example from 150 to 300°C and in particular from 160 to 250°C, under a pressure of 5 to 100 bars, in particular from 5 to 30 bars.

We have discovered that this hydrothermal treatment allows us to obtain a precipitate in the form of well-crystallized particles with dimensions from 10 to 200 nm, provided that the reaction time is not prolonged excessively, for the particles have a tendency to aggregate over time. This reaction time, which may be determined in each case (according to the pressure and temperature utilized) through simple routine experiments, is generally in the range of 50 minutes to 4 hours.

The obtained particles are preferably of a specific surface area greater than 40m²/g.

In this case, the concentration of the obtained suspension is then adjusted, through the addition of water, in such a way that the HfO_2 content will be from 20 to 120g/l. Different additives may then be added, in a traditional manner, and particularly an organic binder which renders cohesive the suspended thin layer which will be deposited on the support. The organic binder is for example polyvinyl alcohol, cellulose derivatives such as hydroxyethylcellulose. Binding agents are added in a proportion which can range from, say, 5 to 10% in mass.

Diverse agents such as plasticizers (particularly glycols) may also be added, according to traditional methods, to the suspension; these agents improve the flexibility of the deposited layer; tensioactive agents, wetting agents and anti-static agents, etc., see for instance T. A. Smith, "Organic binders and other additives for glazes and engobes", Br. Ceram. Trans. J. 61(9), 523-549 (1962).

The obtained suspension is then deposited on one side of the support, for instance through the "slip-casting" technique, which consists of coating the porous support with the particle suspension. This suspension is able to drain when the impregnated surface is

vertical or inclined while leaving behind a thin layer of the aforementioned suspension adhering to the support.

Then the classic method is followed when the support coated with the layer of the aforementioned suspension undergoes a thermal treatment which leads to the evaporation of the suspension and to the decomposition of the organic components which are possibly present, and then to a sintering of the particles to form a thin layer of the aforementioned suspension which adheres to the support. This thermal treatment is carried out at a temperature in the range of 450-1000°C.

In this range of temperatures, we may choose a temperature which is at least equal to that at which the filtration element will most likely be used.

To obtain a filter element usable in nanofiltration, at least one thin layer of the second type should be deposited, in an analogous fashion, on a filter element which includes at least one thin layer of the first type.

To do so, a transparent hafnium oxide colloidal solution (or sol) is prepared, for example through the hydrolysis of a hafnium alcoxide. The hafnium alcoxide, whose formula is $\text{Hf}(\text{OR})_4$, in which R represents in particular an ethyl grouping, is hydrolyzed then peptized with the aid of an aqueous solution of an acid, such as nitric acid, chlorohydric acid, etc.

In the formula $\text{Hf}(\text{OR})_4$, R represents in particular an ethyl grouping, isopropyl, butyl, ethyl-hexyl, etc. The reaction of hydrolysis is carried out, in a well-known manner, at a temperature less than 100°C, and in particular at room temperature.

It is possible to work in the following way. Mix the hafnium alcoxide and water. Shake vigorously and observe the formation of a precipitate of hydrated hafnium oxide. To peptize this precipitate, then add an acid such as nitric acid, until there is a concentration ranging from 1 to 2 M. Shake for a time period which is long enough for the precipitate to clarify and for a transparent sol to be obtained. The transparent sol is generally observed to be obtained at the end of a time period varying from 1 to 5 hours. The colloidal particles have dimensions of less than 20 nm, generally around 10 nm.

After the mixture of the sol obtained with an organic binder, for example polyvinyl alcohol or hydroxycellulose, apply as before the obtained viscous sol onto the inner side of a porous support coated by a thin layer of the first type, for instance according to the slip-casting technique. After sufficient impregnation, empty the tube, letting it dry with the impregnated side held vertically, then carry out a thermal treatment to obtain a drying then a sintering, as before.

The sintering temperature may range from 350 to 500°C, or more.

To prepare a transparent hafnium oxide sol, the initial phase of the thin porous layer of the first type, it is equally possible to treat an aqueous solution of a tetravalent hafnium salt (for instance, oxychloride, oxynitrate or tetrachloride) with a base such as ammoniac or sodium hydroxide, to obtain a hydrated hafnium oxide precipitate which will be peptized with an acid, as mentioned above, until the transformation of the suspension of the precipitate into a transparent sol.

The process described above allows ultrafiltration and nanofiltration membranes with excellent mechanical and chemical resistance properties to be obtained. These filtration elements can withstand extreme acidic or basic pH.

The invention also aims to utilize a filter element as defined above in the techniques of ultrafiltration (filter element equipped with a membrane or membranes of

the first type) or of nanofiltration (filter element coated with at least one membrane of the first type and at least one membrane of the second type).

These filtration techniques are implemented in a commonly-known manner. For example, in the case of a support tube the inner side of which is coated with at least a thin filter layer as defined above, it is possible to work according to the techniques of tangential filtration.

EXAMPLE 1

Prepare an aqueous solution comprising 0.6 M of hafnium oxychloride. The solution is placed in a bulbous vessel made of Pyrex glass, with a filling rate of 70%. The bulbous vessel is sealed and placed into an autoclave. The autoclave is partially filled with water, in such a way that a volume of air representing 30% of its inner volume is conserved, to ensure a counter-pressure.

The autoclave is closed off and placed into an oil bath and heated to an internal temperature of 180°C, which induces an internal pressure of 9 bars ($9 \cdot 10^5$ Pa)

After 75 minutes, cool the autoclave and remove the bulbous vessel. We may observe that it contains a solid white phase of hafnium oxide which has decanted and a translucent liquid phase.

Homogenize these two phases by agitation. Mix 4.5g of the obtained suspension with 4.5g of distilled water. Shake this suspension and add 27g of an aqueous solution of 12% Rhodoviol 25/140 brand polyvinyl alcohol.

Through slow agitation, an opaque, viscous sol is obtained.

This sol is used to impregnate the inner side of a porous tubular support, the two extremities of which are open, made of alpha-alumina, marketed by SCT, Tarbes (France). It is a multilayered structural support, of which the inner layer shows open pores of an approximate 200 nm diameter. The slip-casting technique is used, which consists of filling the porous support, one of the extremities of which has been blocked off, with an excess of the hafnium oxide particle suspension. This suspension will be able to drain when the impregnated surface is laid vertically, while leaving behind a thin layer of the aforementioned suspension which adheres to the support.

In practice, one of the tube's extremities is blocked off, the tube is filled with the oxide sol, and after 20 minutes the tube is emptied. A thin film of sol is left on the latter's inner surface. The tube is allowed to dry for 12 hours at room temperature, and then the sintering is carried out by placing the tube into a furnace heated to 570°C and kept at this temperature for one hour. The sample is taken out of the furnace and allowed to cool, and then the operations of impregnation with the sol, drying and sintering are repeated another time. A thin filter layer which adheres to the inner surface of the support and which presents the following characteristics is obtained:

- thickness: roughly 0.7 μm ,
- pore diameter: roughly 55 nm,
- water permeability at 25°C: 200l/hour per m^2 and per bar.

EXAMPLE 2

Step a):

The same hafnium oxychloride solution is used as in example 1. The duration of the oxychloride hydrolysis reaction is this time 2 hours and the temperature is 180°C.

The obtained oxide suspension is homogenized as in example 1, and 3.6 g of this suspension is mixed with 5.4g of distilled water. The suspension is shaken then 27g of an aqueous solution of 12% polyvinyl alcohol is added. The highly viscous sol is slowly shaken. The inner surface of the support tube is impregnated with the sol for 10 minutes, and then the tube is emptied. The drying and sintering are carried out as in example 1 and the operations of drying and sintering are repeated another time.

The support tube is analogous to that which was used in example 1.

A thin porous layer which adheres to the inner surface of the support tube and which has pore diameters of roughly 50 nm is obtained.

Step b):

Furthermore, we proceed to the hydrolysis of the solution of hafnium oxychloride used before, with the duration of the hydrolysis being 70 minutes this time. After homogenizing the obtained solution, 3.6g of the homogenized suspension must be mixed with 5.4g of distilled water, and then 27g of the aqueous solution of 12% polyvinyl alcohol are added. The sol becomes viscous and should be shaken slowly. With the obtained viscous suspension, we proceed to the impregnation of the tube coated with a thin porous layer obtained in step a). After 10 minutes the tube is emptied, is allowed to dry for 12 hours and undergoes a sintering as before.

A porous layer with a thickness of roughly 0.8 μm , which adheres to the thin porous layer obtained at the end of step a), is obtained. The pore diameter of this second porous layer is about 30 nm.

The water permeability of the composite membrane thus obtained is 100 l/hour per m^2 and per bar.

EXAMPLE 3

6g of hafnium butoxide (origin: Tioxide Specialties Ltd) are added to 12g of water. It is shaken vigorously for 15 minutes then 6g of a 5M solution of nitric acid are added. It is shaken for 3 hours. A transparent sol is obtained.

4g of an organic binder solution ("Hydroxyethylcellulose middle viscosity 1", marketed by Fluka, at 3% en masse in water) are added to 16g of this sol. With the sol, the inner surface of a support tube is impregnated as described in example 1. The tube is allowed to dry in a vertical position for 12 hours at room temperature. The tube is then heated at a speed of 60°C an hour up to 300°C, then at a speed of 30°C an hour up to 350°C. A palier at this temperature is observed for an hour then it is allowed to cool. A thin filter layer of a thickness near 0.05 μm which adheres to the inner surface of the support tube is obtained.

The pore diameters of this thin layer are less than 2 nm.

The water permeability of the obtained composite membrane is 17 l/hour per m^2 under a pressure of 10 bars at 25°C.

With the aid of this obtained composite membrane, we have carried out filtration trials of several compounds in solution or in aqueous suspension under the following conditions:

- Yellow Acid suspension (molecular mass: 758 g) of a concentration of 0.1 g/l,
- Acid Orange (molecular mass: 498 g) of a concentration of 0.1 per liter,
- saccharose solution (molecular mass: 342 g) of a concentration of 0.1M.

The retention rates for these three chemicals are respectively 99%, 97% and 40%.

If the sintering operation is completed at 350°C per sintering up to a final temperature of 600°C, the water permeability rises as far as 24 liters/hour per m² under a pressure of 10 bars.

CLAIMS

1. Composite ceramic filter element including a porous support, at least one thin porous layer of a first type which adheres to a side of the aforementioned support. The pore diameter of the aforementioned thin layer of the first type has dimensions of greater than 2 up to 100 nm, and possibly at least one thin porous layer of a second type which adheres to a side of a thin porous layer of the first type. The pore diameters of the aforementioned thin layer of the second type have dimensions from 0.5 to less than 2m, given that the thin layer or layers of the first type are spread out between the support and the thin layer or layers of the second type, characterized by the fact that the aforementioned thin layers are made of hafnium oxide.
2. Filter element according to claim 1, characterized by the fact that the aforementioned thin layer of the first type has a thickness of 0.2 to 2 μm .
3. Filter element according to any one of the preceding claims, characterized by the fact that the aforementioned thin layer of the second type has a thickness of 0.02 to 0.1 μm .
4. Preparation process of a filter element as defined in any one of the preceding claims, characterized by the fact that:
 - a) the suspension of hafnium oxide particles is prepared in the form of crystallites with dimensions of roughly 10 to 200 nm through the hydrothermal treatment of a tetravalent hafnium salt which can be hydrolyzed into hafnium oxide,
 - b) if need be, the concentration of the obtained suspension with a HfO_2 content of 20 to 120 g per liter can be adjusted, an organic binder agent can be added, and the obtained suspension can be homogenized,
 - c) according to traditional methods, a layer of the aforementioned suspension can be applied to the aforementioned porous support,
 - d) a thermal treatment can be carried out of ensure a sintering of the HfO_2 particles, in such a way that a filter element equipped with at least one thin layer of the first type is obtained,

- e) if so desired, the operations defined in c) and d) above can be repeated in order to obtain a filter element equipped with several superposed thin layers of the first type, and if so desired,
- f) according to well-known methods a hafnium oxide sol can be prepared which then undergoes peptization through acid treatment until a transparent sol is obtained,
- g) the HfO_2 content of the obtained sol can be adjusted at a rate of 50 to 150 g per liter, an organic binder can be added, and the obtained mixture may be homogenized,
- h) according to traditional methods, a layer of the aforementioned mixture can be applied to the thin layer of the first type of the filter element obtained in d) or in e) above,
- i) a thermal treatment can be carried out to ensure a sintering of the HfO_2 particles of the aforementioned sol, in such a way that a filter element equipped with a thin layer of the second type is obtained,
- j) if so desired, the operations defined in h) and i) can be repeated on the filter element obtained in i) in order to obtain a filter element equipped with several superposed thin layers of the second type.

5. Process according to the preceding claim, characterized by the fact that a hydrothermal treatment is carried out at a temperature between 150-300°C, under a pressure of 5 to 100 bars during a long enough time period to obtain the aforementioned HfO_2 particle suspension.

6. Process according to the preceding claim, characterized by the fact that the aforementioned temperature is in the range of 160 and 250°C and the aforementioned pressure is in the range of 5 to 30 bars.

7. Utilization of a filter element as defined in any one of the claims 1 through 3, in the ultrafiltration techniques, with elements equipped with a layer or layers of the first type, or in nanofiltration techniques, with elements equipped with a thin layer or layers of the second type.

FRENCH REPUBLIC

National registration no.
FA 502327
FR 9408470

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRETE INDUSTRIELLE

PRELIMINARY RESEARCH REPORT

established upon the basis of the last registered
claims before the start of the research

DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

Category	Document citation indicating, if need be, the relevant parts	Claims concerned in the examined request
Y	DATABASE WPI Week 3039 Derwent Publications, Ltd., London, GB; AN 90-293209 & JP-A-2 043 928 (NGK INSULATORS) 14 February 1990 * abridged *	1-3
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 14, no. 184 (C-0709) 13 April 1990 & JP-A-02 031 822 (NGK INSULATORS) 1 February 1990 * abridged *	1-3
A	EP-A-0 332 789 (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES) * claims *	1-7
A	EP-A-0 451 755 (ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA) * claims *	1-7

RESEARCHED TECHNICAL FIELDS (Int. Cl. 6)
B01D
C04B

Date of research completion
27 March 1995

Examiner
Cordero, Alvarez, M

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X: particularly relevant in and of itself
Y: particularly relevant in combination with
another document in the same category
A: relevant against at least one claim or general
background
O: unwritten disclosure
P: insert document

T. theory or principle on the invention's basis
E. patent document with a date prior to
the registration date and which has only been
published on that registration date or at a later
date
D. cited in the request
L. cited for other reasons
.....
&: member of the same family, corresponding
document